

# Procesado y caracterización de nuevos materiales elastoméricos estireno-butadieno mezclados con neumáticos fuera de uso (GTR) desvulcanizados mediante microondas

X. Colom<sup>1</sup>\*, J. Sans<sup>2</sup>, A. S.B. Norazman<sup>1</sup> y N.Y.I.B. Zailan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTECH. ESEIAAT, Colom 1, Terrassa, 08222. <sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Mecánica, Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTECH. ESEIAAT, Colom 1, Terrassa, 08222.

*Processing and characterization of new elastomeric materials styrene-butadiene mixed with non-use tires (GTR) devulcanized by microwaves*

*Processament i caracterització de nous materials elastomèrics estirè-butadiè barrejats amb pneumàtics fora d'ús (GTR) desvulcanitzats mitjançant microones*

RECEIVED: 1 APRIL 2016. REVISED: 7 JUNE 2016. ACCEPTED: 9 JUNE 2016

## SUMMARY

Elastomeric materials has been obtained by mixing an elastomer (SBR) with two different types of ground tire rubber (GTR) using a two roll mill, one of them devulcanized by microwave and other without devulcanized. The process takes place in two step, first one devulcanation of GTR by microwave and after mixed with the elastomer. The blend with curative components is again revulcanized at 170°C for further characterization. The tensile test, hardness and chemical and morphological study of the samples shows that the process is effective and samples with devulcanized GTR defines better mechanical properties, high crosslinking density and a lower degree of swelling. However, the results of thermal analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM) confirm that samples with devulcanized GTR interact more effectively with SBR, creating more links for sulfur bonds in the revulcanized process than samples with nondevulcanized GTR.

**Keywords:** Neumaticos fuera de uso; desvulcanizado; microondas; elastómeros.

## RESUMEN

Se han obtenido materiales elastoméricos mediante la mezcla con rodillos de un elastómero virgen (estireno-butadieno-SBR) con dos tipos distintos de neumá-

ticos fuera de uso (GTR), uno desvulcanizado mediante microondas y otro sin desvulcanizar. La primera etapa del proceso consiste en la desvulcanización de los GTR a distintos tiempos de desvulcanizado, para una posterior mezcla con el elastómero virgen. Esta mezcla se vuelve a revulcanizar a 170°C para su posterior caracterización. Los ensayos de tracción, la dureza y el estudio químico-morfológico de las muestras pone de manifiesto que el proceso de desvulcanizado mediante microondas es efectivo y define mejores propiedades mecánicas, una mayor densidad de entrecruzamiento y un menor grado de hinchamiento. Asimismo, los resultado mediante análisis térmico (TGA) y SEM corroboran que las muestras de GTR desvulcanizadas interaccionan de forma mas efectiva con el SBR, creando más enlaces por puente de azufre en el proceso de revulcanizado, que las muestras que incorporan GTR sin desvulcanizar.

**Palabras clave:** Neumaticos fuera de uso; desvulcanizado; microondas; elastómeros.

## RESUM

S'han obtingut materials elastomèrics mitjançant la barreja amb màquina de corrons d'un elastòmer

\*Corresponding autor: [xavier.colom@upc.edu](mailto:xavier.colom@upc.edu)

(SBR) amb dos tipus diferents de neumàtics fora d'ús (GTR), un desvulcanitzat mitjançant microones i l'altre sense desvulcanitzar. El procés te lloc mitjançant una primera desvulcanització del GTR i una posterior barreja amb l'elastòmer. Aquesta barreja es torna a revulcanitzar a 170°C per la seva posterior caracterització. Els assajos de tracció, duresa i l'estudi químic-morfològic de les mostres posa de manifest que el procés de desvulcanitzat amb microones es efectiu i defineix millors propietats mecàniques, una densitat d'entrecreuament més alta i un grau d'inflament menor. Tanmateix, els resultats d'anàlisi tèrmica (TGA) i microscòpia electrònica (SEM) corroboren que les mostres de GTR desvulcanitzades interaccionen de forma més efectiva amb el SBR, creant més enllaços per pont de sofre en el procés de revulcanitzat, que les mostres amb GTR sense desvulcanitzar.

**Paraules clau:** Neumatics fora d'ús; desvulcanitzat; microones; elastomers.

## INTRODUCCIÓN

La generación de residuos procedentes de derivados elastoméricos (neumáticos, correas, tuberías, etc...) es un grave problema mediambiental que se debe gestionar con el máximo rigor y eficiencia. Estos residuos, a diferencia de los residuos de procedencia animal o vegetal, son muy difíciles de eliminar debido a que su degradación es extremadamente lenta. Este tipo de materiales pertenecen a los considerados materiales no respetuosos con el medioambiente y, de entre todos ellos los más problemáticos son los neumáticos. Según el Global Industry Analysts (GIA), la producción mundial de neumáticos ha alcanzado en 2015 los 1,72 billones de unidades<sup>1</sup>, en consecuencia la generación de neumáticos fuera de uso también se ve incrementada año tras año. El World Business Council of Sustainable Development (WBCSD) prevé que la generación de neumáticos fuera de uso a nivel mundial sea de 1,2 billones de unidades cada año<sup>2</sup>. Según aparece en el annual report 2013/2014 publicado por ETRMA, en Europa se tratan cada año 3,4 millones de toneladas de neumáticos que equivalen a un 95% del total que se genera, muy por encima del reciclaje de otros residuos como papel (71%) o plástico (62%)<sup>3</sup>. A lo largo de los últimos años se han propuesto distintas alternativas para reutilizar esta gran cantidad de neumáticos fuera de uso, entre las que se puede destacar entre otras: pirólisis<sup>4,5</sup>, aplicaciones en ingeniería civil<sup>6,8</sup>, modificación de bitúmenes<sup>9,10</sup>, etc.. Estas aplicaciones permiten reducir y reutilizar estos neumáticos fuera de uso, pero en la mayoría de los casos no aportan un valor añadido al producto.

Un paso más es reciclar y/o reutilizar estos neumáticos para la misma función para la que han estado fabricados, lo que actualmente viene a denominarse gestión jerarquizada de residuos. La reutilización de los neumáticos fuera de uso, no sólo reduce la utilización de más recursos fósiles, sino que también ayuda a proteger nuestro entorno y evita la proliferación de

algunas enfermedades vinculadas con el almacenamiento inadecuado de estos residuos. Las mezclas de elastómeros sintéticos vírgenes (NR, SBR, BR componentes básicos en la fabricación de neumáticos nuevos), con elastómeros desvulcanizados procedentes de los neumáticos fuera de uso es una alternativa, que aporta valor añadido a este tipo de residuos. El factor clave que cabe estudiar en este nuevo tipo de materiales es la compatibilidad entre los elastómeros vírgenes y los reutilizados, para obtener unas buenas prestaciones mecánicas una vez estos materiales hayan sido nuevamente vulcanizados. Actualmente se están estudiando distintos métodos con los que poder mejorar dicha compatibilidad. Cada uno de estos métodos pretende romper los puentes de azufre característicos de los neumáticos y que son los responsables de su recuperación elástica. Este proceso, denominado desvulcanizado o desulfuración, sólo pretende romper los enlaces mono, di o polidisulfuro característicos del entrecruzamiento de las cadenas elastoméricas de los neumáticos y, evitar la degradación de los enlaces carbono-carbono de las cadenas elastoméricas de NR (caucho natural) y SBR (caucho de estireno-butadieno). De entre los procesos de desvulcanizado más utilizados cabe destacar: los mecánicos<sup>11,12</sup>, los mecánicos con distintos agentes químicos<sup>13,14</sup>, los termomecánicos<sup>15,16</sup>, criogénicos<sup>17</sup>, microondas<sup>18,23</sup>, ultrasónicos<sup>24,25</sup> y los métodos microbiales<sup>26</sup>. Hoy por hoy no hay ningún método con el que se obtengan resultados suficientemente satisfactorios con un coste razonable y con los que sea factible pasar de planta piloto a proceso industrial, hecho que implica que sea necesario investigar nuevos métodos de desvulcanizado o mejorar los que actualmente se están utilizando.

De todos los métodos utilizados los que presentan mejores resultados y son más respetuosos con el medio ambiente son los que usan radiación electromagnética (microondas y ultrasónicos). El método de microondas consiste en aplicar paquetes de energía de forma rápida y homogénea sobre la muestra pulverizada sin generar gradientes térmicos y, sin necesidad de utilizar agentes químicos, con lo que el proceso es más cuidadoso con el entorno. El calentamiento volumétrico que tiene lugar, alcanzándose temperaturas entre 260 y 350°C<sup>18</sup> reduce el tiempo de proceso y el consumo energético<sup>27</sup>, respetando dentro de lo posible la integridad del enlace C-C.

Asimismo, el tratamiento por microondas está asociado con los métodos de reciclaje de elastómeros mediante sinterización a alta temperatura y alta presión<sup>28</sup>. Los neumáticos están constituidos por componentes con distintas polaridades, cuyos dipolos generan el calentamiento durante el proceso, siendo una de las cargas principales en los neumáticos el negro de humo, carga que es conductora y por tanto influye significativamente en el proceso de desvulcanizado de los neumáticos. Aunque en menor porcentaje, el SiO<sub>2</sub> es otra carga que llevan los neumáticos y que se ha demostrado que influye de forma significativa en el proceso de desvulcanizado mediante microondas<sup>19</sup>.

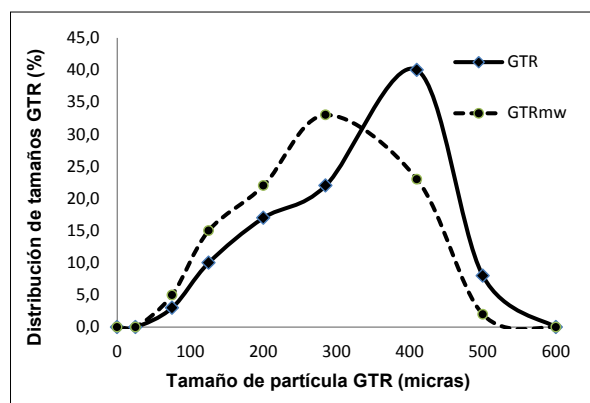
En este artículo se han obtenido materiales elastoméricos mediante la mezcla con rodillos de un

elastómero virgen (estireno-butadieno-SBR) con dos tipos distintos de neumáticos fuera de uso (GTR), uno desvulcanizado mediante microondas y otro sin desvulcanizar. La primera etapa del proceso consiste en la desvulcanización de los GTR a distintos tiempos de desvulcanizado, para una posterior mezcla con el elastómero virgen. Esta mezcla se vuelve a revulcanizar para su posterior caracterización. Se han analizado las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de cada uno de los distintos materiales obtenidos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales

Los neumáticos fuera de uso (GTR) han sido suministrados por GMN Maials (Lleida). Se han utilizado dos tipos de neumáticos, uno proveniente de distintas partidas tanto de coche, camión como autobuses, de los que se han separado previamente los componentes no elastoméricos (metales y fibras textiles) y posteriormente han sido triturados a temperatura ambiente (GTR) y otro desvulcanizado mediante microondas (GTRmw). La distribución de los tamaños de partícula que se muestra en la figura 1, ha sido obtenida mediante tamices de 100, 200, 400 y 800 micras de tamaño de malla (RESTCH AS200). El SBR ha sido suministrado por VIGAR Rubí (Barcelona), los distintos componentes utilizados en las mezclas elastoméricas, así como los reactivos utilizados para las caracterizaciones correspondientes han sido suministrados por proveedores de Terrassa y Barcelona.



**Figura 1.** Distribución del tamaño de las partículas de GTR y GTRmw

### Procedimiento experimental

Los GTR han sido tratados con un microondas doméstico adaptado Daewoo KOR-6L35 con una potencia máxima de 700W. Una muestra de 40 gramos se ha ubicado dentro de un vaso pyrex de 300 mL de capacidad. Para mantener una temperatura homogénea en todo el sistema, se ha utilizado un agitador helicoidal fabricado con teflón que gira a 20 rpm. Las muestras han sido tratadas durante 5 minutos a 700 W, alcanzando una temperatura después del tratamiento de 297°C. El efecto del tiempo de tratamiento ha sido analizado por los autores en un artículo previo<sup>19</sup>.

### Preparación de las muestras SBR/GTR

Los materiales elastoméricos se han obtenido mediante el mezclado de los distintos componentes en una mezcladora de rodillos abierta (Collin W-100T) durante 15 minutos a temperatura ambiente. Las formulaciones de cada uno de los compuestos obtenidos se presentan en la tabla 1. La cantidad de los distintos aditivos utilizados (ZnO, ácido esteárico, ceras y azufre) así como el GTR y GTRmw (desvulcanizado mediante microondas) se expresan en phr (cantidad de componente por cien partes de elastómero SBR). Se considera que los propios aditivos del GTR son inactivos<sup>29</sup>.

Posteriormente, la mezcla obtenida se ha consolidado por compresión y vulcanizado en una prensa de placas calientes (Collin Mod. P 200E, GmbH, Alemania) durante 10 minutos, a una presión de 100 kN y a la temperatura de 170°C, obteniendo placas elastoméricas de 160 x 160 x 3 mm<sup>3</sup>.

**Tabla 1.** Formulación de cada una de las muestras utilizadas en phr\*

Componente	Muestra											
SBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
GTR	0	10	20	30	40	50						
GTRmw							10	20	30	40	50	
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
S	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TBBS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMTD	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

\*phr (per hundred rubber) partes por cien partes de elastómero

### Propiedades mecánicas

Las curvas de esfuerzo-deformación de los materiales elastoméricos vulcanizados se han determinado mediante un ensayo de tracción uniaxial con una máquina universal de ensayos Instron 3366 (Instron, Reino Unido) según las especificaciones ASTM D-638-84. Las probetas ensayadas han sido troqueladas en forma de probetas halterio según las especificaciones de la norma ASTM-D-412-98. La velocidad de ensayo fue de 500 mm/min y las condiciones de temperatura y humedad relativa fueron de 23±2 °C y 50±5%, respectivamente. A partir de las curvas esfuerzo-deformación obtenidas se ha determinado el módulo de Young ( $E_y$ ), la resistencia máxima de tracción ( $\sigma_c$ ) y la deformación a rotura ( $\epsilon_c$ ) del elastómeros sometidos a ensayo utilizando, el programa de cálculo Bluehill v2. Se han analizado 5 muestras de cada material elastomérico, representándose el promedio y la desviación estándar de cada una de las propiedades analizadas. También se ha determinado la dureza (Shore A) de los materiales elastoméricos vulcanizados según norma ASTM D 1415-84.

### Determinación del valor de hinchamiento de los materiales elastoméricos vulcanizados

El hinchamiento (Q) se ha determinado mediante la inmersión en tolueno durante 72h de 0,5 g de

muestra de material elastomérico vulcanizado, que es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de hinchamiento. Una vez alcanzado dicho equilibrio la muestra se seca y se pesa, seguidamente se deja en una estufa a 80°C hasta peso constante.

El valor de hinchamiento se calcula según la fórmula que se muestra<sup>30</sup>.

$$Q = \frac{m_t - m_o}{m_o} \times 100\%$$

Donde  $m_t$  es el peso de la muestra hinchada en un tiempo  $t$ , y  $m_o$  es el peso de la muestra seca inicial.

### Determinación de la densidad de entrecruzamiento

Para obtener la densidad de entrecruzamiento de cada una de las muestras, éstas se han sometido previamente a una extracción con acetona según la norma ASTM D297/13, para la eliminación de aditivos de bajo peso molecular que puedan perturbar los valores de densidad de entrecruzamiento obtenidos. La densidad de entrecruzamiento se ha determinado mediante el hinchamiento en equilibrio de las muestras con tolueno durante 72 horas a temperatura ambiente y posteriormente se ha dejado secar a 70°C hasta obtener una masa constante, según la ecuación propuesta por Flory and Rehner<sup>30</sup> (ASTM D6814).

$$v_e = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{[V_1(V_r^{1/3} - V_r/2)]}$$

Donde  $V_e$  es la densidad de entrecruzamiento (mol/cm<sup>3</sup>);  $V_1$  es el volumen molar del disolvente - tolueno (106,13 cm<sup>3</sup>/mol);  $\chi$  es el parámetro de interacción entre el disolvente y el elastómero (0,3795)<sup>29</sup> and  $V_r$  es la fracción volúmica del elastómero de la muestra hinchada, calculado según la ecuación de Ellis and Welding<sup>31</sup>

$$V_r = \frac{\left(\frac{a_2}{\rho_2}\right)}{\left[\left(\frac{a_1 - a_2}{\rho_1}\right) + \left(\frac{a_2}{\rho_2}\right)\right]}$$

$a_1$  es el peso de muestra hinchada,  $a_2$  es el peso de muestra seca (24 horas a temperatura ambiente),  $\rho_1$  es la densidad del disolvente tolueno (0,8669 g/cm<sup>3</sup>) y  $\rho_2$  es la densidad de la muestra.

La densidad de entrecruzamiento se refiere a la presencia de entrecruzamientos dentro de la muestra. El disolvente no disuelve la red de entrecruzamientos, pero hincha la muestra debido a que ocupa los espacios que quedan entre éstos.

### Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) de las muestra SBR/GTR se han llevado a cabo mediante un equipo TGA/SDTA850e Mettler Toledo. La muestra se ha calentado en un rango de temperatura de 30-600 °C a 20 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub>, determinando la pérdida de masa en función de la temperatura.

### Análisis morfológico mediante SEM

Se ha caracterizado la superficie de rotura de las muestras SBR/GTR sometidas al ensayo de tracción

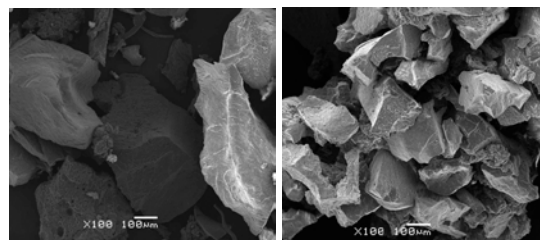
uniaxial para obtener información sobre la resistencia de unión de la interfase entre partículas GTR y SBR. El análisis de la superficie se ha realizado por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio JEOL 5610 (USA). Antes del análisis, las muestras seleccionadas han sido recubiertas previamente con una capa de oro-paladio de 15 nm para mejorar su conductividad. Se ha analizado la superficie de rotura correspondiente a las muestras de los materiales elastoméricos en función de los dos tipos de partículas de GTR utilizadas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Efecto del tratamiento en la distribución del tamaño de partícula de GTR

Tal como muestra las figura 1 y 2 el tratamiento de desvulcanizado mediante microondas provoca un cambio en la distribución del tamaño y en la forma de las mismas. Se observa que las partículas de GTR desvulcanizadas disminuyen su tamaño pasando de un valor medio de 400 a 300 micras. Asimismo también se observa una mejor homogenización con una distribución de tendencia gaussiana, con un 70% de los tamaños de partícula de GTRmw distribuidos entre 200 y 400 micras. Por el contrario las partículas de GTR sin desvulcanizar presentan un 40% de las partículas con un tamaño de 410 micras.

La figura 2 corrobora la distribución homogénea de las partículas GTRmw respecto de las partículas de GTR, así como una forma y una morfología superficial distinta, donde las partículas de GTRmw presentan mayor rugosidad y por tanto mayor superficie específica.



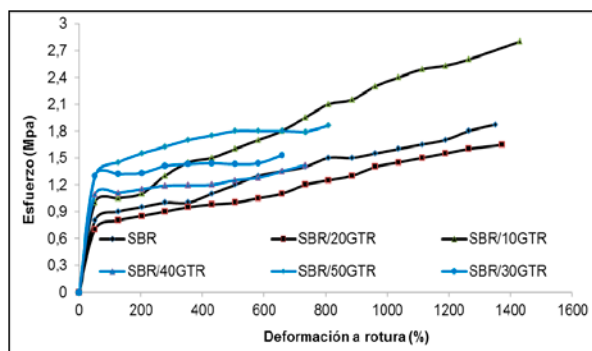
**Figuras 1 y 2.** Microfotografías obtenidas mediante SEM, donde se observan respectivamente, las partículas de GTR y GTR desvulcanizadas mediante microondas.

### Propiedades mecánicas

Las figuras 3 y 4 muestran las curvas esfuerzo-deformación a rotura de las muestras elastoméricas mezcladas y vulcanizadas con porcentajes de hasta 50phr de GTR y GTRmw (desvulcanizado mediante microondas).

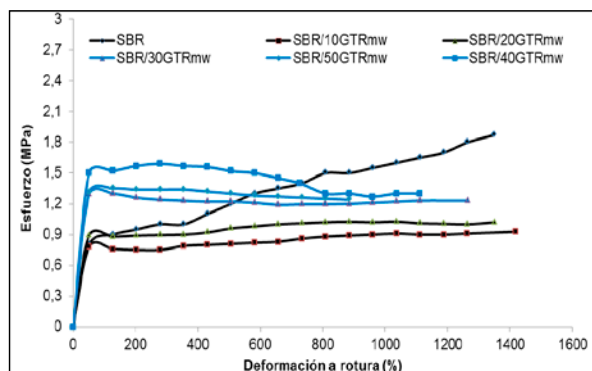
Tal como se observa en la tabla 2, la presencia de GTR y GTRmw en las muestras elastoméricas incrementan el módulo de Young de forma significativa (1,56 MPa SBR hasta 2,14 SBR 50phr GTR)). Las mezclas elastoméricas vulcanizadas con presencia de GTR definen una tendencia claramente creciente hasta un 30phr de GTR estabilizándose hasta 50phr de





**Figura 3.** Esfuerzo – Deformación a rotura de las mezclas SBR/GTR para distintos porcentajes de GTR.

GTR. Este comportamiento muestra que la presencia de GTR dentro de la matriz elastomérica se comporta básicamente como una carga, aumentando el módulo, al igual que sucede cuando se incorporan partículas de GTR en matrices poliolefínicas<sup>33,34</sup>, vinílicas<sup>35,36</sup> y otras. Por el contrario el módulo de Young en las mezclas SBR/GTRmw se mantiene a 1,56 MPa (módulo de la muestra 100% SBR) hasta 20phr GTRmw, para iniciar un incremento progresivo hasta 40phr GTRmw y que se mantiene en la mezcla de 50phr GTRmw. Este comportamiento es debido a que para contenidos bajos de GTRmw, éste vulcaniza conjuntamente con la matriz de SBR, y a medida que el contenido de GTRmw aumenta algunas partículas pueden actuar como cargas debido a posibles aglomeraciones por deficiente dispersión de las mismas.



**Figura 4.** Esfuerzo – Deformación a rotura de las mezclas SBR/GTR desvulcanizadas mediante microondas para distintos porcentajes de GTRmw.

Si comparamos la deformación a rotura (figura 3 y 4) para las mezclas con GTR y con GTRmw, se puede observar como ésta presenta un comportamiento totalmente distinto. Las mezclas SBR/GTR con porcentajes superiores al 20% presentan valores de deformación a rotura entre un 40 y 50% inferiores a la deformación a rotura del SBR que es de 1347%. Este comportamiento corrobora los resultados de módulo obtenidos, donde la presencia de partículas de GTR aumentan el módulo, reducen la deformación y en consecuencia rigidizan y fragilizan la muestra elastomérica. Las mezclas SBR/GTRmw presentan un comportamiento totalmente distinto, con una deformación a rotura que se mantiene por encima del 1000% hasta 40GTRmw (40 phr), disminuyendo hasta 870% cuando el contenido de GTRdw llega al 50phr. Estas muestras manifiestan un comportamiento mucho más elástico para todos los valores de porcentajes de GTRmw utilizados, debido a que el proceso de desvulcanizado aumenta significativamente los puntos de interacción y la compatibilidad con el elastómero virgen SBR, permitiendo que el revulcanizado posterior al que se someten estas muestras, defina una reticulación mucho mayor que en el caso de mezclas SBR/GTR. Esta mayor reticulación permite que estos materiales presenten un comportamiento elástico muy parecido al del elastómero virgen SBR.

Las diferencias que se observan en estos nuevos elastómeros fabricados mediante mezcla SBR/GTRmw las encontramos en la resistencia máxima a tracción. La muestra SBR presenta una resistencia máxima a tracción en el punto de deformación a rotura, mientras que las muestras con mezclas de GTRmw presentan valores de resistencia a tracción inferiores y su valor máximo no coincide con el punto de deformación a rotura. Sí que se observa un incremento de resistencia máxima en función del porcentaje de GTRmw que presenta las distintas muestra pero siempre inferior al propio de SBR100%. Esta diferencia en cuanto a la resistencia a tracción es debida a que el proceso de entrecruzamiento mediante vulcanizado, define una mayor deformación a rotura manteniendo valores de resistencia a tracción constantes a partir de 30 phr GTRmw, debido a que estas partículas desvulcanizadas se integran totalmente dentro de la matriz de SBR y no actúan como cargas sino que actúan como parte del elastómero.

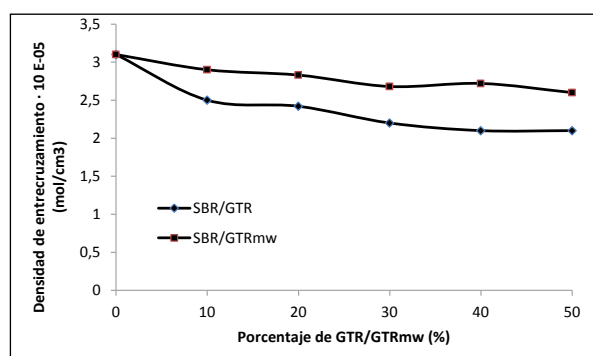
En cuanto a los valores de dureza media obtenidos, se observa en la tabla 2 que estos son muy bajos, 12

**Tabla 2.** Resultados del módulo a 100 y 200% de deformación, la resistencia a tracción y la dureza de las distintas muestras SBR/GTR y SBR/GTRmw (valores de GTR expresadas en phr).

	SBR	10GTR	20GTR	30GTR	40GTR	50GTR
Módulo 100%	1,56	1,86	2,13	2,11	2,10	2,12
Res. a Tracción (MPa)	1,87	2,80	1,36	1,86	1,38	1,53
Deformación rotura (%)	1347	1347	1187	809	733	657
Dureza (Shore A)	12	11	12	14	16	18
	SBR	10GTR <sub>mw</sub>	20GTR <sub>mw</sub>	30GTR <sub>mw</sub>	40GTR <sub>mw</sub>	50GTR <sub>mw</sub>
Módulo 100%	1,56	1,56	1,56	2,05	2,15	2,15
Res. a Tracción (MPa)	1,87	1,03	0,88	1,23	1,44	1,24
Deformación rotura (%)	1347	1430	1349	1263	1112	884
Dureza (Shore A)	12	14	15	16	18	18,5

shore A para el SBR pero que incrementan hasta 18 con un 50phr de GTR y hasta un 18,5 con un 50 phr de GTRmw. Para todos los contenidos de GTR, el GTRmw define durezas relativamente más altas que las muestras con GTR sin desvulcanizar. Una de las posibles razones sea la mejor homogeneidad que alcanzan las muestras desvulcanizadas dentro del elastómero y en consecuencia los valores obtenidos son más acordes con los esperados.

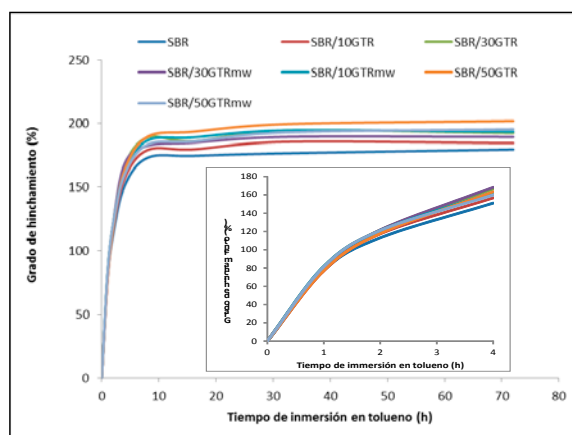
### Densidad de entrecruzamiento



**Figura 5.** Densidad de entrecruzamiento en función del contenido de GTR y GTRdw

En la figura 5 se observa la variación de la densidad de entrecruzamiento en función del contenido de GTR y GTRmw. Tal como se aprecia el valor máximo de densidad de entrecruzamiento se presenta en las muestras SBR100% y este valor decrece al aumentar tanto el contenido de GTRmw como principalmente de GTR. Este decrecimiento es debido a que las partículas de GTR sin desvulcanizar y GTR desvulcanizadas mediante microondas presentan un número menor de centros activos con los que generar entrecruzamiento mediante puentes de azufre. Asimismo también se concluye que el proceso de desvulcanizado provoca mayoritariamente rotura de enlaces S-S en las partículas de GTRmw, proceso que genera más centros activos que en las partículas de GTR, lo que permite una mayor densidad de entrecruzamiento en las mezclas SBR/GTRmw que en las mezclas SBR/GTR durante la posterior revulcanización. Al aumentar el contenido de GTR y GTRmw decrece la cantidad de centros activos por unidad de volumen y por tanto disminuye la densidad de entrecruzamiento.

Como se observa en la figura 6, las muestras embebidas en tolueno experimentan un proceso de hinchamiento que es función del tiempo de inmersión. Este hinchamiento está relacionado con el grado de entrecruzamiento por puentes de azufre que presentan las muestras una vez vulcanizadas. Cuanto mayor es el entrecruzamiento menor será el grado de hinchamiento que las muestras experimenten. Esto es debido a que las muestras con una densidad de entrecruzamiento mayor permiten una menor entrada del disolvente (tolueno) dentro de sus intersticios. Se pone de manifiesto en la figura 6 que la muestra con mayor densidad de entrecruzamiento y por tanto con menor grado de hinchamiento es el SBR vulcaniza-



**Figura 6.** Grado de hinchamiento en función del tiempo de inmersión en tolueno

do sin GTR (179%). También se observa que la presencia de GTR en las distintas muestras incrementa el grado de hinchamiento de las mismas y que éste experimenta un incremento muy grande durante las primeras 4 horas, para estabilizarse en un valor prácticamente constante hasta completar el test de 72h. La muestra con mayor grado de hinchamiento (202%) es la SBR/50GTR y la muestra SBR/50GTRmw experimenta un hinchamiento máximo de 194%, hecho que pone de manifiesto que el desvulcanizado mediante microondas posibilita una mayor revulcanización y por tanto menor grado de hinchamiento. Cabe resaltar que al aumentar la cantidad de GTR también incrementa el grado de hinchamiento. También se observa la correlación entre los resultados obtenidos entre la densidad de entrecruzamiento (figura 5) y el grado de hinchamiento (Figura 6).

### Análisis termogravimétrico

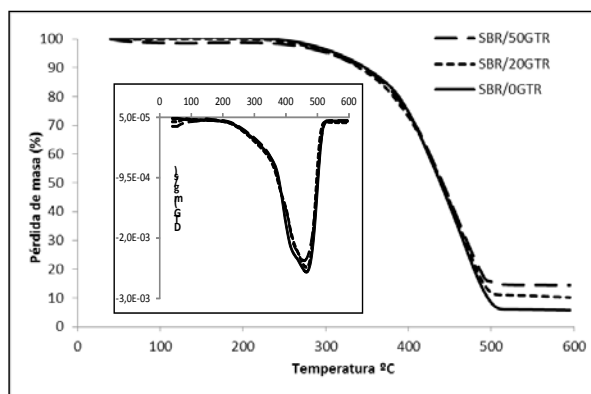
Los resultados de la degradación térmica de las distintas muestras SBR/GTR y SBR/GTRmw que se ha llevado a cabo mediante análisis termogravimétrico en atmósfera inerte ( $N_2$ ) se muestran en la tabla 3. Estos resultados hacen referencia a la degradación térmica y no termooxidativa debido a que se han realizado en atmósfera de  $N_2$ , con lo que el residuo obtenido corresponde tanto al negro de humo como a otros aditivos inorgánicos propios de la formulación de la muestra o que lleva incorporados el GTR o GTRmw. Los intervalos de temperatura de degradación que se han obtenido mediante la DTG (derivada de la curva termogravimétrica), ponen de manifiesto la presencia de un componente mayoritario (SBR) que degrada a  $465^\circ C$  y otros componentes elastoméricos (NR, IR, BR) que forman parte de las partículas de GTR y que degradan a  $420^\circ C$ <sup>37</sup>.

Tal como se observa en la tabla 3, hay 4 intervalos claramente diferenciados que corresponden a la degradación de los distintos componentes que incorporan los neumáticos. En el intervalo  $50-320^\circ C$  se degradan los aditivos que no han reaccionado, así como aceites y otros componentes más volátiles. El porcentaje medio que se obtiene es de un 5% para el SBR pero aumenta con la incorporación de GTR en la formulación, debido a que éste también lleva incorpo-

**Tabla 3.** Intervalos de degradación térmica obtenidos mediante TGA

Samples	DT (°C)	Dm (%)	T <sub>p</sub> (°C)
SBR	50 - 320 °C	5.6	-
	320 - 436 °C	30.1	420.1
	436 - 520 °C	55.1	465.4
	>520 °C	7.2	-
SBR/20GTR	50 - 320 °C	7.9	-
	320 - 436 °C	29.0	425.7
	436 - 520 °C	52.0	462.0
	>520 °C	11.1	-
SBR/50GTR	50 - 320 °C	8.1	-
	320 - 436 °C	29.8	427.3
	436 - 520 °C	47.2	453.2
	>520 °C	14.9	-
SBR/20GTRmw	50 - 320 °C	7.9	-
	320 - 436 °C	34.1	421.5
	436 - 520 °C	51.1	458.8
	>520 °C	9.1	-
SBR/50GTRmw	50 - 320 °C	8.6	-
	320 - 436 °C	33.4	422.0
	436 - 520 °C	44.4	448.1
	>520 °C	13.6	-

rados como mínimo estos mismos aditivos. Durante el intervalo 320-436°C, se produce la degradación térmica de los componentes elastoméricos tipo I (NR, PI, BR), que son algunos de los componentes que lleva incorporados las partículas de GTR. Para el caso de la muestra de SBR sin GTR, también se obtiene una degradación en este intervalo de temperaturas debido a que el SBR presenta un porcentaje de BR de 33%. El tercer intervalo que comprende las temperaturas 436- 520°C, corresponde a la degradación térmica de los elastómeros tipo II, básicamente SBR.



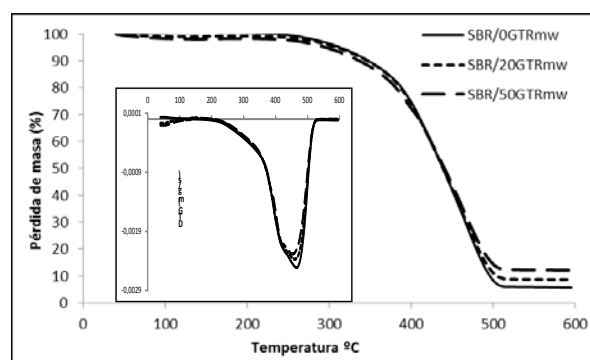
**Figura 7.** Termograma (TGA) de las muestras SBR/GTR. En la parte interior el DTG de las mismas muestras

La ponderación de los porcentajes de descomposición térmica dentro de cada intervalo varía en función de cada muestra, debido a los distintos porcentajes de GTR que llevan incorporados. Asimismo, también influye significativamente el proceso de desvulcanizado mediante microondas al que se ha sometido el GTR. Se observa como al aumentar el porcentaje de GTR aumenta el residuo, cuyos valores más altos se encuentran en las muestras con 50phr GTR. El aumento de este residuo también afecta a los porcentajes de los otros intervalos. El análisis comparativo entre las muestras que llevan incorporado GTR sin

desvulcanizar y desvulcanizado mediante microondas, pone de manifiesto que las muestras con GTR desvulcanizado:

- Presentan menos residuo, debido a que el proceso de desvulcanizado reduce el contenido de negro de carbón y genera CO<sub>2</sub><sup>19</sup>,
- Aumentan porcentualmente el contenido de elastómeros tipo I y disminuye el de elastómero tipo II (SBR), debido a que al aumentar la reactividad entre el GTR desvulcanizado y el SBR, la degradación de los componentes es menos diferenciada, hecho que también se observa en las correspondientes temperaturas de descomposición térmica.
- Disminuye la estabilidad térmica del SBR (465°C) con la presencia de GTR desvulcanizado (448°C para 50 phr) y asimismo también se aprecia cuando se utiliza GTR sin desvulcanizar (453°C para 50 phr). Este mayor decrecimiento con GTR desvulcanizado es debido a que el SBR se ve afectado por la presencia de GTR, que rompe su regularidad estructural a consecuencia de las interacciones entre el SBR y los elastómeros del GTR que se ven favorecidas por los puentes de azufre que se han generado. El mismo efecto, pero en menor medida también ocurre cuando se utiliza GTR sin desvulcanizar.

Las figuras 7 y 8 nos muestran respectivamente, los termogramas TGA y DTG de las muestras SBR con presencia de GTR y GTR desvulcanizado mediante microondas. Ambos termogramas muestran claramente los distintos intervalos de temperatura que se han comentado previamente y que corresponden a los distintos componentes que lleva incorporado cada muestra. Asimismo las curvas DTG también nos permiten vislumbrar los desplazamientos de las temperaturas de descomposición térmica en función del porcentaje de GTR y de si éste se ha visto sometido al proceso de desvulcanizado con microondas.

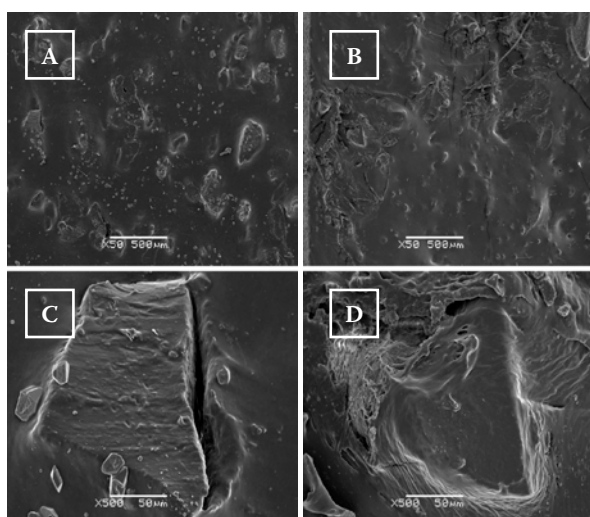


**Figura 8.** Termograma (TGA) de las muestras SBR/GTRmw. En la parte interior el DTG de las mismas muestras

### Análisis morfológico

La figura 8 muestra las microfotografías SEM de la zona de rotura mediante ensayo de tracción a 500 mm/min, correspondientes a las muestras SBR/ 20GTR y SBR20GTRmw respectivamente. Tal como se observa en las microfotografías a y c los tamaños de partícula de GTR son heterogéneos, aunque la distribución de las mismas dentro de la matriz SBR es bastante homo-

génea. Asimismo las microfotografías b y d corroboran los resultados obtenidos mediante otros ensayos que hacen referencia a la mejor interacción entre las muestra GTR desvulcanizadas mediante microondas y el SBR. La microfotografía 8d muestra una partícula GTR desvulcanizada de 100 micras de grosor embebida totalmente dentro del elastómero SBR, hecho que pone de manifiesto que el proceso de revulcanización entre las partículas GTRmw y el SBR ha sido efectivo. Por el contrario la interacción entre las partícula de GTR sin desvulcanizar con un tamaño de partícula ligeramente superior y el elastómero SBR no es tan efectivo, presentando una rimaya significativa entre ambos. Estas microfotografías nos permiten señalar que el proceso de desvulcanizado mediante microondas mejora significativamente la interacción y compatibiliza mucho mejor la mezcla entre componentes elastoméricos para neumático nuevos (SBR) con los neumáticos fuera de uso (GTR).



**Figura 8.** Microfotografías SEM de la zona de rotura mediante ensayo a tracción de (a,c) SBR/GTR y (b,d) SBR/GTRmw

## CONCLUSIONES

Mediante el proceso de desvulcanizado de los neumáticos fuera de uso (GTR) con tratamiento en microondas se ha mejorado la compatibilidad entre los neumáticos fuera de uso y el elastómero (SBR). Se demuestra que el proceso de desvulcanizado homogeniza las partículas de GTR y rompe entre otros los enlace S-S con lo que se permite una posterior revulcanización. Se han obtenido una serie de muestras mediante el mezclado de estireno-butadieno (SBR), elastómero utilizado en la fabricación de neumáticos con GTR sin desvulcanizar y GTR desvulcanizado mediante microondas. Los resultados a tracción obtenidos ponen de manifiesto que el proceso de desvulcanizado mediante microondas es efectivo, observándose un incremento de la resistencia a tracción y la deformación a rotura en todas las muestras con GTR desvulcanizado respecto de la muestras con GTR sin desvulcanizar. Asimismo también cabe señalar

que los resultados de tracción de estas muestras son inferiores a los propios del SBR curado. Los valores de densidad de entrecruzamiento y grado de hinchamiento son máximos para el elastómero SBR y decrecen en función de la cantidad de GTR que se va incorporado, hecho que demuestra que la muestra de SBR presenta un mayor grado de entrecruzamiento que las muestras con GTR desvulcanizado y sobretudo las muestras GTR sin desvulcanizar. Los resultados mediante análisis térmico (TGA) y SEM corroboran que las muestras de GTR desvulcanizadas interaccionan de forma mas efectiva con el SBR, creando enlaces por puente de azufre en el proceso de revulcanizado.

## REFERENCIAS

1. Prweb.com (2016). [http://www.prweb.com/releases/tires\\_OEM/replacement\\_tire/prweb4545704.htm](http://www.prweb.com/releases/tires_OEM/replacement_tire/prweb4545704.htm)
2. WBSCD (2016). <http://www.wbcd.org/work-program/sector-projects/tires/overview.aspx>
3. ETRMA Annual Report 2013/ 2014. [http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/etrma-annual-report-2014\\_web\\_single\\_pages.pdf](http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/etrma-annual-report-2014_web_single_pages.pdf)
4. Merchant, A.A.; Petrich, M.A. Pyrolysis of scrap tires and conversion of chars to activated carbon. *AIChE J.* **1993**, *39*, 1370-1376
5. Lin, J.P.; Chang, C.Y.; Wu, C.H. Pyrolytic treatment of rubber waste: Pyrolysis kinetic of Styrene-Butadiene-Rubber. *J. Chem. Tech. Biot.* **1996**, *66*, 7-14
6. Hussein, I.A.; Wahhab, H.I.A.; Iqbal, M.H. Influence of polymer type and structure on polymer modified asphalt concret mix. *Can. J. Chem. Eng.* **2006**, *84*, 480-487.
7. Cañavate, F.J.; Casas, P.; Colom, X.; Nogués, F. Formulations for thermoplastic vulcanizates based on high density polyethylene, ethylene-propylene-diene monomer, and ground tyre rubber. *J. Compos. Mater.* **2011**, *45*, 1189-1200
8. Colom, X.; Cañavate, F.J.; Carrillo, F.; Lis, M.J. Acoustic and mechanical properties of recycled polyvinyl chloride/ground tyre rubber composites. *J. Compos. Mater.* **2014**, *48*, 1061- 1069.
9. Navarro, F.J.; Portal, P.; Martinez-Boza, F.J.; Galligos, C. Novel recycled polyethylene/ground tyre rubber/bitumen blends for use in roofing applications: Thermo-mechanical properties. *Polym. Test.* **2010**, *29*, 588- 595.
10. Formela, K.; Sulkowski, M.; Reza Saeb, M.; Colom, X.; Haponiuk, J.T. Assessment of microstructure, physical and thermal properties of bitumen modified with LDPE/GTR/elastomer ternary blends. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *106*, 160-167.
11. Zhang, X.X.; Lu, C.H.; Liang, M. Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber. *J. Polym. Res.* **2009**, *16*, 411- 419.
12. Yazdani, H.; Karrabi, M.; Ghasmi, I.; Azizi, H.; Bakhshandeh, G.R. Devulcanization of waste



- tires using a twin-screw extruder: The effects of processing conditions. *J. Vinyl. Addit. Technol.* **2011**, *17*, 64-69.
13. Phadke, A.A.; Bhattacharya, A.K.; Chakraborty, S.K.; De, S.K. Studies of vulcanization of reclaimed rubber. *Rubber Chem. Technol.* **1983**, *56*, 726-736.
  14. De, D.; Das, A.; De, D.; Dey, B.; Debnath, S.C.; Roy, B.C. Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 917-927.
  15. De, D.; De, D. Processing and material characteristics of a reclaimed ground rubber tire reinforced Styrene Butadiene Rubber. *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *2*, 486-496.
  16. Formela, K.; Cysewska, M. Efficiency of thermomechanical reclaiming of ground tire rubber conducted in counter-rotating and co-rotating twin screw extruder. *Polimery* **2014**, *59*, 231-238.
  17. Mangili, I.; Collina, E.; Anzano, M.; Pitea, D.; Lasagni, M. Characterization and supercritical CO<sub>2</sub> devulcanization of cryo-ground tire rubber: Influence of devulcanization process on reclaimed material. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *102*, 15-24.
  18. García, P.S.; de Sousa, F.D.B.; de Lima, J.A., Cruz, S.A.; Scuracchio, C.H. Devulcanization of ground tire rubber: Physical and Chemical change after different microwave exposure times. *Express Polym. Lett.* **2015**, *11*, 1015-1026.
  19. Colom, X.; Faliq, A.; Formela, K.; Cañavate, J. FTIR spectroscopy and Thermogravimetric analysis of ground tire rubber devulcanized by microwave treatment. *Polym. Test.* **2016**, *52*, 200-208.
  20. Scuracchio, C.H.; Waki, D.D.; da Silva, M.L.C.P. Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwave. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 893-897.
  21. Novotny, D.S.; Marsh, R.L.; Masters, F.; Tally, D.N. Microwave devulcanization of rubber" U.S.patent US 4104205 A. USA, 1978.
  22. Hirayama, D.; Saron, C. Chemical modification in styrene-butadiene rubber after microwave devulcanization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 3975-3980.
  23. Rajan, V.V.; Diekers, W.K., Noordermeer, J.R. Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 811-834.
  24. Isayev, A.I. Recycling of rubbers" in Science and Technology of rubber (eds.: Mark J.E. Erman B, Eirech F.R.) *Elsevier New York*. **2005**, *3*, 663-670.
  25. Sun, X.; Isayev, A.I. Ultrasound devulcanization: comparison of synthetic isoprene and natural rubbers. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 7520-7529.
  26. Li, Y.; Zhao, S.; Wang, Y. Microbial desulfuration of ground tire rubber by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 1662-1668.
  27. Thostenson, E.T.; Chou, T.W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **1999**, *30*, 1055-1071.
  28. Morin, J.E.; Williams, D.E.; Farris, R.J. A novel method to recycle scrap tires: high-pressure, high temperature sintering. *Rubber Chem. Technol.* **2002**, *75*, 955-968.
  29. Parks, C.R.; Brown, R.J. Crosslinking Density of elastomers. A new Gas-Chromatographic method. *Rubber Chem. Technol.* **1976**, *49*, 233-236.
  30. Flory, P.J.; Rehner, J. Statistical Mechanics of crosslinked polymer networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 521-526.
  31. Ellis, B.; Welding, G.W. Estimation from swelling of the structure contribution of chemical reactions in the vulcanization of natural rubber. *Rubber Chem. Technol.* **1964**, *37*, 571-575.
  32. Colom, X.; Cañavate, J.; Carrillo, F.; Velasco, J.I.; Pagès, P.; Mujal, R.; Nogués, F. Structural and mechanical studies on modified reused tyres composites. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 2369-2378.
  33. Colom, X.; Cañavate, J.; Carrillo, F. Composites reinforced with reused tyres: Surface oxidant treatment to improve the interfacial compatibility. *Composite Part A.* **2007**, *38*, 44-50.
  34. Orrit, J.; Mujal, R.; Rahhali, A.; Marin, M.; Colom, X.; Belana, J. Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground tire rubber. *J. Compos. Mater.* **2010**, *45*, 1233-1245.
  35. Orrit, J.; Mujal, R.; Nogués, F.; Colom, X. Comportamiento dieléctrico de Materiales compuestos reforzados con Ground Tire Rubber (GTR). *AFINIDAD.* **2009**, *66*, 221-226.
  36. Cañavate, J.; Casas, P.; Colom, X.; Jeanbon, M.; Nogués, F.; Carrillo, F. Efecto de pretratamientos desvulcanizantes y de aditivos en materiales compuestos con matriz de HDPE y neumáticos fuera de uso. *AFINIDAD.* **2011**, *68*, 25-32.
  37. Pruneda, F.; Suñol, J. J. ; Andreu-Mateu, F.; Colom, X. Thermal characterization of Nitrile Butadiene Rubber (NBR)/PVC blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *80*, 187-190.